

References

le, edited by S. Angus, B. Arms-
mic properties near the critical
biger thermodynamischer. Zus-
g.-Wes. 45 Nr. 1 (1979).
O₂ im 2 - Phasen-Gebiet", theo-

Received: July 7, 1982
Accepted: July 28, 1982

Rev. latinoam. transf. cal. mat.

6: 181-190 (1982)

Lat. am. j. heat mass. transf.

COMUNICACION

COMMUNICATION

DISPERSION DE RADIACION Y TRANSFERENCIA DE CALOR EN ESPUMAS PLASTICAS: CONDUCTIVIDADES TERMICAS A PARTIR DE ESPECTROS INFRARROJOS

RADIATION SCATTERING AND HEAT TRANSFER IN CELLULAR PLASTICS: THERMAL CONDUCTIVITIES FROM INFRARED SPECTRA

VALENTIN T. AMOREBIETA, AGUSTIN J. COLUSSI

Departamento de Química, Universidad de Mar del Plata, 7600 Mar del Plata, Argentina

Resumen

El mecanismo de flujo de calor radiante en materiales celulares es analizado en términos de sus propiedades espectrales en la zona de infrarrojo. Específicamente, se encontró que espumas comerciales de poliestireno con diámetros de celda de alrededor de 100-150 μm se comportan como medios dispersantes ópticamente densos hasta cerca de 8 μm . A longitudes de onda más largas, es decir, en la región donde los cuerpos negros presentan la máxima potencia emisiva a temperatura ambiente, el coeficiente de dispersión disminuye marcadamente y el material se vuelve casi transparente por encima de 50 μm . El comportamiento de σ en esta región crítica no sigue una ley simple del tipo λ^{-n} , indicando que el proceso debe clasificarse como dispersión de Mie. Se muestra cómo a partir de esta información, codificada en la forma de un coeficiente efectivo de dispersión, la conductividad térmica neta se puede calcular mediante técnicas usuales ya desarrolladas. Las bases físicas que relacionan la estructura celular y el flujo neto de calor en estos materiales quedan así establecidas.

Introducción

Las espumas plásticas rígidas proveen aislamiento térmico eficiente a temperatura ambiente y subambiente. Por esta razón se estima que su demanda llegará al 35% del mercado de poliestireno y poliuretano hacia 1985 debido a costos de energía crecientes. Parece así justificado retomar la investigación del mecanismo de flujo de calor en estos materiales.

Abstract

The mechanism of radiative heat flow in cellular materials is analyzed in terms of their spectral properties in the infrared region. Specifically, it was found that commercial polystyrene foams having average cell diameters of 100-150 μm behave as optically dense scattering media up to about 8 μm . At longer wavelengths, i.e. in the region where black bodies display their maximum emissive power at ambient temperatures, the scattering coefficient σ markedly decreases and the material becomes almost transparent above 50 μm . The behavior of σ in this critical region does not follow a simple λ^{-n} law, revealing that the process should be classified as Mie scattering. It is shown that from this information, encoded as an effective scattering coefficient, overall thermal conductivities can be actually derived by means of standard techniques dealing with energy transfer in scattering media. The physical basis for relating cellular structure and net heat flow in plastic foams is thereby established.

Introduction

Rigid plastic foams provide highly efficient thermal insulation at ambient and subambient temperatures. For this reason it is expected that their demand will increase up to a 35% share of the polystyrene and polyurethane markets by 1985 due to rising energy costs (Chem. Eng. News, 1980). Thus further research on the mechanism of heat flow in these materials seems entirely justified.

Las espumas comerciales consisten en celdas de gas de tamaño uniforme distribuidas regularmente en una matriz homogénea y continua de polímero. Los tamaños corrientes de celda y de pared de celda varían entre 100-380 μm y 1.5 μm , respectivamente. El sistema compuesto se puede caracterizar por su densidad neta y el valor de x_g .

Esencialmente, los únicos modos que deben ser considerados en la transferencia de energía son conducción y radiación, dado que se puede demostrar que la convección dentro de las burbujas es despreciable para los tamaños de celda usuales. Suponiendo, además, que los dos modos se pueden tratar separadamente y considerando que la conducción por el sólido es despreciable, resulta evidente que los dos procesos a tratar son conducción gaseosa y transferencia de radiación a través de todo el material. La estimación de conductividades térmicas de plásticos celulares se reduce al problema de predecir sus propiedades ópticas en el infrarrojo. Dado que un sólido finamente dividido en partículas de tamaños comparables a la longitud de onda de la radiación incidente se comporta de modo muy diferente a la del material compacto, es preciso considerar no sólo la absorción de radiación sino también su dispersión.

Las correlaciones empíricas corrientes que vinculan k con ρ no logran incorporar la transferencia por radiación, y por consiguiente fallan al ser extendidas a temperaturas elevadas, es decir, a las condiciones que prevalecen en el procesamiento de polímeros.

Un modelo reciente propone una distribución regular de planos semitransparentes para explicar la transferencia de radiación, pero no incorpora la dependencia espectral de los parámetros ópticos.

En este trabajo relacionamos cuantitativamente la transmisión de capas delgadas de espuma de poliestireno en la región del infrarrojo con sus propiedades térmicas. Este enfoque lleva a la conclusión específica que las propiedades aislantes se pueden mejorar significativamente reduciendo la transparencia por encima de 8 μm . Estamos investigando cómo lograr este objetivo.

Commercial foams consist of uniformly sized discrete gas filled cells imbedded in a homogeneous, continuous polymer matrix. Average cell diameters x_g and cell wall thicknesses x_s vary between 100-380 μm and 1.5 μm , respectively. The composite system is usually characterized by its overall density ρ_f and x_g values.

Essentially, conduction and radiation are the only modes to be considered in thermal energy transfer through the solid and gas phases, since convection within the gas bubbles is negligible in the range of x_g values normally available (Progelhof et al., 1976; Eckert and Drake, 1972). Assuming that the two effective modes can be treated separately (Siegel and Howell, 1972) and considering that solid conduction only amounts to a small fraction of the combined heat flow, it follows that the dominant processes are simply gas conduction and radiation transfer through the entire material. Thus, estimation of thermal conductivities for cellular plastics reduces to the basic problem of predicting their transmission properties in the infrared region. Since a finely divided solid in the form of small particles whose sizes are comparable to the wavelength of incident radiation behave very differently from the same material in the bulk form, absorption as well as radiation scattering must be considered in general.

Current empirical correlations between thermal conductivities and foam density overlook the role of radiative transfer (Progelhof, 1976) and therefore they can hardly be extended to higher temperatures, i.e. the conditions prevailing in polymer processing (Progelhof and Throne, 1975).

A recently proposed geometrical model of a foam deals explicitly with radiation transfer without incorporating the spectral dependence of the optical parameters (Marciano et al. 1980).

In this communication we are able to quantitatively relate the infrared transmission spectra of thin layers of polystyrene foams with experimental data on thermal conductivities. This approach leads to the specific conclusion that insulating properties can be significantly improved by reducing transparency above 8 μm . The ways to achieve this goal are being investigated.

Parte experimental

Una muestra comercial de espuma inflada como material de referencia en todos los experimentos.

El material era de texturas de densidad en porcentajes muy reproducibles. La examinación microscópica de 0.5 mm de espesor de panel muy uniforme angosta de tamaños x_g (células) y $x_s = 4 \mu\text{m}$.

La conductividad térmica de los planos (30 X 3 cm) fue determinada. Los discos se mantuvieron en estado estacionario de acero termostatación axial de 20 K hasta que alcanzaron el estado estacionario. El valor de k fue $10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ comparado con la literatura para materiales.

Los espectros infrarrojos de espuma se registraron con un fotómetro Perkin-Elmer 521. Las muestras fueron cortadas manualmente y montadas en un cuadro. Con el objeto de minimizar el error introducido por la transmisión de las muestras, se utilizaron películas de propagación de secciones de los haces de por un factor diez sin efectos de absorción vs. espesores. Los coeficientes de extinción de los materiales se presentan en la tabla 1.

TABLA 1

TABLE

λ (μm)

($a + \sigma$) cm

* Coeficiente de absorción (λ)/

* Extinción

foams consist of uniformly as filled cells imbedded in a continuous polymer matrix. Parameters x_g and cell wall thickness between 100-380 μm and 1.5. The composite system is usual by its overall density ρ_f and

conduction and radiation are to be considered in thermal rough the solid and gas phases, within the gas bubbles is range of x_g values normally Hof et al., 1976; Eckert and summing that the two effective created separately (Siegel and and considering that solid amounts to a small fraction heat flow, it follows that the es are simply gas conduction nfer through the entire mation of thermal conductivi-plastics reduces to the basic icting their transmission pro-fred region. Since a finely the form of small particles comparable to the wavelength tion behave very differently material in the bulk form, ab-s radiation scattering must be eral.

cal correlations between ther-s and foam density overlook ive transfer (Progelhof, 1976) y can hardly be extended to es, i.e. the conditions prevail-processing (Progelhof and

proposed geometrical model of licitly with radiation transfer ating the spectral dependence parameters (Marciano et al.

munication we are able to ate the infrared transmission ayers of polystyrene foams l data on thermal conductivi-ch leads to the specific con-lating properties can be sig-ed by reducing transparency ways to achieve this goal are

Parte experimental

Una muestra comercial de poliestireno en forma de espuma inflada con aire del tipo empleado como material de empaque fue empleada en todos los experimentos.

El material era de textura pareja y mediciones de densidad en porciones diferentes un resultado muy reproducible $\rho_f = 19.8 \text{ Kg m}^{-3}$. La examinación microscópica de una hojuela de 0.5 mm de espesor reveló una estructura de panal muy uniforme con una distribución angosta de tamaños $x_g = 160 \pm 40 \mu\text{m}$ (10 células) y $x_s = 4 \mu\text{m}$.

La conductividad térmica neta de discos planos (30 X 3 cm) fue determinada a 310 K. Los discos se mantuvieron entre dos placas de acero termostatzadas bajo un gradiente axial de 20 K hasta que el equipo alcanzara estado estacionario. El valor medido $k_a = 4.83 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ concuerda con datos de literatura para materiales análogos.

Los espectros infrarrojos de láminas delgadas de espuma se registraron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 599 entre 2.5 y 50 μm . Las muestras fueron cortadas con un micrótopo manual y montadas sobre un soporte adecuado. Con el objeto de eliminar el posible error introducido por poros minúsculos en la transmitancia de las muestras se corrieron duplicados. Para minimizar dispersión en la dirección de propagación del haz se redujeron las secciones de los haces de prueba y de referencia por un factor diez sin efecto apreciable. Gráficos absorbancia vs. espesor fueron lineales; los coeficientes de extinción derivados de los mismos se presentan en la tabla 1.

Experimental

A sample of commercial air-filled polystyrene foam used as packing material was selected. Its density ρ_f , microscopic structure, apparent thermal conductivity and infrared spectra were determined.

The material was evenly textured and density measurements from different portions were quite reproducible yielding a value of $\rho_f = 19.8 \text{ Kg m}^{-3}$. Microscopic examination of a 0.5 mm thick sheet revealed an uniform honeycomb structure and a rather narrow size distribution with cell diameters $x_g = 160 \pm 40 \mu\text{m}$ (10 cells) and a wall thickness $x_s = 4 \mu\text{m}$.

The overall thermal conductivity of flat (30 X 3 cm) discs was determined at 310 K. The discs were kept between two thermostatted steel plates under a 20 K gradient until the insulated assembly reached steady state. The measured value $k_a = 4.83 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ agrees well with literature data for materials of similar density, within experimental error (15%).

The infrared spectra of thin sheets, 0.25 to 1.5 mm thick were recorded with a double-beam Perkin-Elmer 599 spectrophotometer from 2.5 to 50 μm . The samples were sliced with a manual microtome and mounted on a liquid cell holder assembly. To eliminate the possible error introduced by small pore imperfections on the effective light transmission, duplicate runs of different sheets were taken. In order to eliminate forward scattering, the sample and reference beam cross sections were reduced by a factor of ten without appreciable effect on the spectra. Linear plots of absorbance vs. sample thickness were obtained at all wavelengths. The derived extinction coefficients are presented in table 1.

TABLA 1.— Coeficiente de extinción de espumas de polietireno a 300 K*

TABLE 1.— Extinction coefficients of polystyrene foams at 300 K*

$\lambda (\mu\text{m})$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$(a + \sigma) \text{ cm}^{-1}$	36.8	29.8	21.2	15.8	10.7	8.0	5.9	4.4	3.9	3.4

* Coeficientes de extinción obtenidos como $(a + \sigma)_\lambda = 2.303 \text{ Absorbancia } (\lambda)/\ell$.

* Extinction coefficients obtained as $(a + \sigma)_\lambda = 2.303 \text{ Absorbance } (\lambda)/\ell$.

Resultados y discusión

El mecanismo de transmisión de calor por radiación

La radiación térmica que incide sobre una lámina de espuma de poliestireno es parcialmente absorbida pero otra parte se defleja por dispersión (fig. 1). Los detalles discretos del espectro de la figura 1 corresponden a vibraciones moleculares de poliestireno. Sin embargo, la mayor parte de la radiación se elimina por dispersión, como queda evidenciado por la dependencia inversa del fondo continuo con λ . Una representación del material como un conjunto uniforme polidisperso de prismas chatos dispuestos al azar, las paredes de las celdas, con dimensiones promedio de $50 \times 50 \times 4 \mu\text{m}$ es consistente con dichas observaciones. Además, las partículas dispersoras irregulares se pueden considerar para este efecto como equivalentes a esferas con un diámetro medio de $D \sim 25 \mu\text{m}$; por consiguiente, la relación perímetro-longitud de onda ($\pi D/\lambda$) varía entre 1,7 y 34. El límite inferior que se alcanza en el límite rojo del espectro es todavía mayor que el requerido para la dispersión de Rayleigh. Por otro lado, para valores superiores a 10 la interacción se puede describir simplemente como un proceso de reflexión y difracción no selectivo. El rango que cubre la mayor parte de la curva de emisión de un cuerpo negro a 300 K corresponde al dominio de la teoría de la dispersión de Mie.

Results and discussion

The mechanism of radiation heat transfer

Thermal radiation impinging upon a layer of polystyrene foam is partly removed by absorption and in part redirected by scattering (fig. 1). The discrete features of the spectrum in figure 1 correspond to molecular vibrations of polystyrene. However, most of the radiation is indeed removed by scattering, as evidenced by the inverse dependence of the continuous background with λ . A picture of the material as an uniform polydisperse arrangement of randomly oriented flat prisms, the cell faces, with average dimensions of $50 \times 50 \times 4 \mu\text{m}$ is consistent with the above observations. Moreover, the irregular scattering particles can be justifiably considered equivalent to spheres (Chandrasekhar, 1960) with a mean diameter $D \sim 25 \mu\text{m}$ and therefore the perimeter to wavelength ratio ($\pi D/\lambda$) varies between 1.7 and 34. The lower limit, achieved at the long wavelength end of the spectrum is still larger than the onset for Rayleigh scattering. On the other hand, for values of $(\pi D/\lambda) \geq 10$ the interaction may be simply described as a non-selective reflection and diffraction process. The range, which overlaps most of the emission curve of a black body at 300 K (fig. 1) falls within the scope of Mie scattering theory (van de Hulst, 1957).

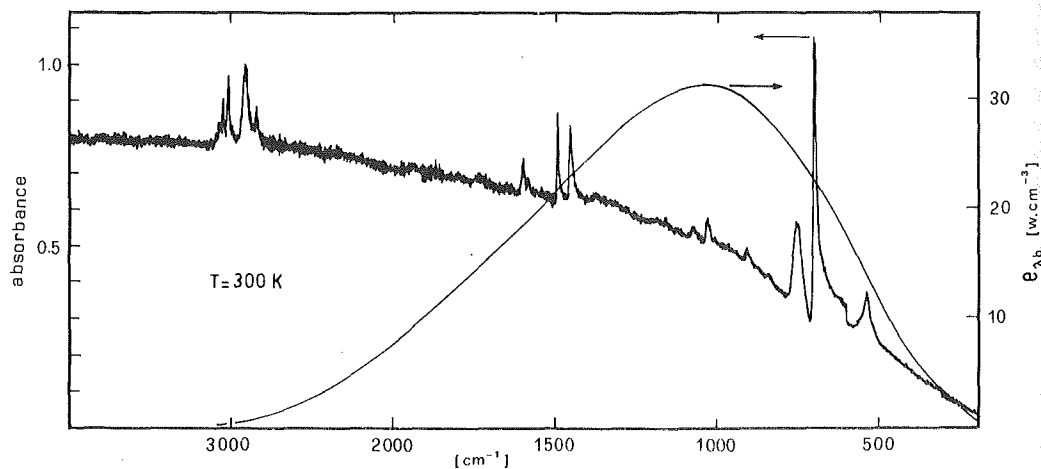


Fig. 1.— Absorbancia vs. número de onda para una hoja de poliestireno de 0,4 mm de espesor (ordenada izquierda). Potencia emisiva de un cuerpo negro vs. número de onda (ordenada derecha). (Absorbance vs. wavenumber for 0.4 mm thick polystyrene sheet (left ordinate). Blackbody emissive power vs. wavenumber (right ordinate)).

Claramente, este fenómeno se puede describir adecuadamente en términos de planos macroscópicos. La luz sufre reflexiones múltiples debido a su índice de refracción n que es un valor constante de $n = 1$. En un modelo tal predicción de transmisión constantes, a dife-

Procederemos ahora a derivar las ecuaciones de transferencia de calor que pueden derivar cuantitativamente las propiedades térmicas a partir de las propiedades mecánicas. Es preciso enfatizar que las ecuaciones que siguen tienen como objetivo confirmar el mecanismo de transferencia de calor más que proporcionar un cálculo.

La ecuación de transferencia

La ecuación de transferencia de calor se deriva de la ley de Beer que describe la emisión espontánea hacia adelante por el medio. Esto es particularmente importante para medios ópticamente densos en los que la radiación incidente se atenúa casi completamente. Si reunimos brevemente la ecuación de Beer, un tratamiento completo de Siegel y Howell (1972).

La intensidad local se atenúa por absorción y dispersión espontánea y la dispersión es considerada. Para la reflexión elástica queda:

y

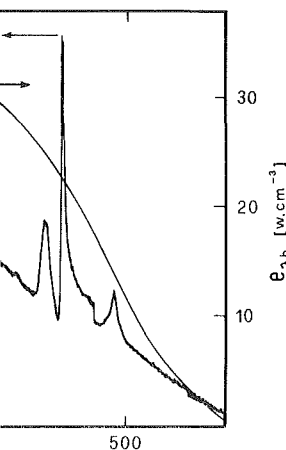
donde α es el albedo y k es la constante de absorción. Definimos la función f de los términos positivos de la derecha, (1) se puede escribir

* Se puede obtener a partir de la literatura la potencia radiante producida por un cuerpo negro de poliestireno de $50 \mu\text{m}$ de espesor (van de Hulst, 1974).

ion

radiation heat transfer

on impinging upon a layer
am is partly removed by
n part redirected by scat-
the discrete features of the
1 correspond to molecular
styrene. However, most of
deed removed by scattering,
e inverse dependence of the
ound with λ . A picture of
uniform polydisperse arrange-
oriented flat prisms, the cell
dimensions of $50 \times 50 \times 4$
with the above observations.
gular scattering particles can
idered equivalent to spheres
960) with a mean diameter
therefore the perimeter to
($\pi D/\lambda$) varies between 1.7
limit, achieved at the long
the spectrum is still larger
Rayleigh scattering. On the
alues of $(\pi/D\lambda) \geq 10$ the
e simply described as a non-
n and diffraction process.
verlaps most of the emission
body at 300 K (fig. 1) falls
f Mie scattering theory (van



), 4 mm de espesor (ordenada iz-
ordenada derecha). (Absorbance
, Blackbody emissive power vs.

Claramente, este fenómeno no se puede mo-
delar adecuadamente por una red regular de
planos macroscópicos paralelos en los que la
luz sufre reflexiones múltiples. Dado que el
índice de refracción n de poliestireno tiene un
valor constante de $n = 1,60$ entre $2,5$ y $50 \mu m^*$,
un modelo tal predeciría reflectividad y trans-
misión constantes, a diferencia de lo observado.

Procederemos ahora a mostrar cómo se
pueden derivar cuantitativamente conductivida-
des térmicas a partir de las observaciones pre-
cedentes. Es preciso enfatizar que las secciones
que siguen tienen como propósito fundamen-
tal confirmar el mecanismo de transferencia
de calor más que proporcionar una rutina de
cálculo.

La ecuación de transferencia

La ecuación de transferencia es una exten-
sión de la ley de Beer que incluye la contribu-
ción de la emisión espontánea y la dispersión
hacia adelante por el medio a lo largo del haz.
Esto es particularmente importante en medios
ópticamente densos en los cuales la radiación
incidente se atenúa casi completamente. Aquí
reunimos brevemente las expresiones básicas.
Un tratamiento completo se puede encontrar en
Siegel y Howell (1972).

La intensidad local se atenúa por la radiación
absorbida y dispersada y se refuerza por la emi-
sión espontánea y la dispersión dirigida en la di-
rección considerada. Para la dispersión isotrópi-
ca elástica queda:

$$\frac{di_{\lambda}}{dx} = -(a_{\lambda} + \sigma_{\lambda}) i_{\lambda} + a_{\lambda} i_{\lambda b} + \sigma_{\lambda} \bar{i}_{\lambda s}$$

y

$$\frac{di_{\lambda}}{d\kappa_{\lambda}} = -i_{\lambda} + (1 - \alpha) i_{\lambda b} + \alpha \bar{i}_{\lambda s} \quad (1)$$

donde α es el albedo y κ la densidad óptica. Si
definimos la función fuente I_{λ} como la suma
de los términos positivos en el miembro de la
derecha, (1) se puede escribir así:

Clearly, this phenomenon can not be ade-
quately modelled by a regular array of macros-
copic parallel planes in which light undergoes
multiple reflections. Since the refractive index
 n of polystyrene has a constant value of $n =$
 1.60 between 2.5 and $50 \mu m^*$, such a model
would predict wavelength independent reflecti-
vity and transmission, at variance with ob-
servations.

We will proceed now to show how to quan-
titatively derive overall thermal conductivities
from the above observations. We wish to em-
phasize that the main thrust of the following
sections is to confirm the basic mechanism of
heat flow rather than to provide a calculational
routine.

The equation of transfer

The equation of transfer is an extension of
Beer's law to include the contribution of
spontaneous emission and forward scattering
by the medium into the beam path. This is
particularly important for optically dense
media in which the incident radiation is almost
completely attenuated. A brief survey of the
basic expressions will be given here (Siegel and
Howell, 1972).

The local intensity $i_{\lambda}(x)$ will be attenuated
by radiation absorbed and scattered out and
will be enhanced by spontaneous emission and
radiation scattered into the direction being
considered. For elastic isotropic scattering:

where $\alpha = \sigma_{\lambda}/(a_{\lambda} + \sigma_{\lambda})$ and $\kappa_{\lambda} = (a_{\lambda} + \sigma_{\lambda})x$.
Defining the source function I_{λ} as the sum of
the positive terms in the RHS, (1) can be
written as:

* Se puede obtener a partir de las bandas de interfe-
rencia producidas por un film transparente de po-
liestireno de $50 \mu m$ de espesor (Hannah y Swine-
hart, 1974).

* n can be obtained from the evenly spaced inter-
ference fringe pattern produced by a clear polysty-
rene film $50 \mu m$ thick (Hannah and Swinehart,
1974).

$$\frac{di_{\lambda}}{d\kappa_{\lambda}} = -i_{\lambda} + I_{\lambda} \quad (1')$$

La integración de (1') en el intervalo $0 \leq x \leq \ell$ lleva a:

$$i_{\lambda}(\ell) = i_{\lambda}(0) \exp(-\kappa_{\lambda}) + \int_0^{\kappa_{\lambda}} I_{\lambda}(\kappa_{\lambda}^*) \exp[-(\kappa_{\lambda} - \kappa_{\lambda}^*)] d\kappa_{\lambda}^*, \quad (2)$$

donde $\kappa_{\lambda} = \kappa_{\lambda}(\ell)$ y $\kappa_{\lambda}^* = \kappa_{\lambda}(x)$.

Claramente, la intensidad a la densidad óptica κ_{λ} se compone de dos términos. El primero es la radiación incidente atenuada que llega a $x = \ell$ y el segundo es la intensidad que resulta de la emisión y la redispersión en la dirección κ_{λ} por todos los elementos a lo largo del camino óptico y reducidos por atenuación exponencial entre el punto de emisión κ_{λ}^* y κ_{λ} . Nótese que la integral en (2) se puede escribir asimismo como $\int_0^{\kappa_{\lambda}} I_{\lambda}(\kappa_{\lambda}^*) \exp(-\kappa_{\lambda}^*) d\kappa_{\lambda}^*$ tomado el origen en κ_{λ} . Cuando la única fuente significativa de radiación es la que se origina en el haz incidente, como sucede en el registro de un espectro de una muestra delgada y fría (fig. 1), (2) se reduce a la ley de Beer.

Para poder derivar el flujo neto de energía en el caso más simple de una capa unidimensional entre dos placas grises infinitas y paralelas a T_1 y T_2 separadas por la distancia ℓ es necesario escribir la ecuación de transferencia (2) para los caminos $1 \rightarrow 2$ y $2 \rightarrow 1$, integrarlas sobre λ y restarlas una de otra. En general, uno debe obtener primero la distribución estacionaria de temperatura dentro de la capa ya que la emisividad del cuerpo negro es una función de T . En este caso el albedo es prácticamente uno y las propiedades ópticas son prácticamente independientes de la temperatura de modo que I_{λ} se desacopla de $T(\kappa_{\lambda}^*)$. Sin embargo, se puede demostrar que el formalismo se preserva para todos los valores de α , es decir desde absorción pura a dispersión pura. Para una capa gris $\kappa_{\lambda} = \kappa$ y la solución adopta una expresión simple:

$$\dot{q}_R = \frac{\sigma_{SB}(T_1^4 - T_2^4)\Psi}{1 + \Psi(\epsilon_1^{-1} + \epsilon_2^{-1} - 2)}, \quad (3)$$

donde $\Psi(\kappa)$ es una función integral que ha sido tabulada. Varía entre $\Psi(0,1) = 0,916$ y $\Psi(\kappa) = 1,333(1,421 + \kappa)^{-1}$ para $\kappa \gg 1$.

Integration of (1') in the interval $0 \leq x \leq \ell$ yields:

where $\kappa_{\lambda} = \kappa_{\lambda}(\ell)$ and $\kappa_{\lambda}^* = \kappa_{\lambda}(x)$.

Clearly, the intensity at optical depth κ_{λ} is composed of two terms. The first is the attenuated incident radiation arriving at $x = \ell$ and the second is the intensity resulting from emission and scattering in the κ_{λ} direction by all elements along the path and reduced by exponential attenuation between the point of emission κ_{λ}^* and κ_{λ} . Notice that the integral in (2) can also be written as $\int_0^{\kappa_{\lambda}} I_{\lambda}(\kappa_{\lambda}^*) \exp(-\kappa_{\lambda}^*) d\kappa_{\lambda}^*$ by taking the origin at κ_{λ} . When the only significant intensity source is that arising from the incident beam as in recording the spectrum of a cold thin sample (fig. 1), (2) reduces to Beer's law.

In order to derive the net energy flux in the simplest case of a one dimensional layer contained between two infinite parallel gray plates at T_1 and T_2 separated by the distance ℓ , it is necessary to write down the transfer equations (2) for the paths $1 \rightarrow 2$ and $2 \rightarrow 1$, integrate them over λ and subtract one from the other. In general, one must first obtain the steady state temperature distribution within the layer as $i_{\lambda b}$, the blackbody emissivity, is a function of T . In this case since the albedo $\alpha \sim 1$ and the optical properties are nearly independent of temperature, the source function I_{λ} becomes decoupled from $T(\kappa_{\lambda}^*)$. However, it can be shown that the formalism is preserved for all values of α , i.e. from pure absorption ($\alpha = 0$) to pure scattering ($\alpha = 1$). For a gray layer $\kappa_{\lambda} = (\alpha_{\lambda} + \sigma_{\lambda}) \ell = \kappa$ and the solution takes a simple expression:

where $\Psi(\kappa)$ is an integral function which has been tabulated. It varies between $\Psi(0,1) = 0,916$ and $\Psi(\kappa) = 1,333(1,421 + \kappa)^{-1}$ for $\kappa \gg 1$. (Siegel and Howell, 1972; Heaslett and Warming, 1965).

El coeficiente medio efecti

La transferencia de rad en medios ópticamente problema formidable, da espectral de la radiación to tiene un carácter local. terial gris la ecuación (1) se

Para una capa unidime radiante requiere además q dispersada que incide en $\sigma_{SB}T^4/\pi$ y, por consiguien la ecuación (4) es directa:

$$i(\ell) =$$

De acuerdo a la ecuación a la intensidad direccional mento $(x, x + dx)$ es:

Un coeficiente efectivo homogéneo, isotérmico qu preservar la forma de (6):

$$di(\ell) = i_b(x)(\alpha + \sigma)e^{\dots}$$

Integrando los segundos nos de (7) con respecto a x

$$-i_b[1 - \exp\{-\dots\}]$$

A partir de (7) y (8) obt una expresión para el coefici

$$(\alpha + \sigma)e^{\dots}$$

Esta representa una exten persores del coeficiente de

(1')

(1') in the interval $0 \leq x \leq \ell$

$$- \kappa_{\lambda}^*)] d\kappa_{\lambda}^*, \quad (2)$$

) and $\kappa_{\lambda}^* = \kappa_{\lambda}(x)$.

Intensity at optical depth κ_{λ} is in two terms. The first is the attenuated radiation arriving at $x = \ell$ and the second is the intensity resulting from scattering in the κ_{λ} direction by the medium along the path and reduced by extinction between the point of observation and κ_{λ} . Notice that the integral in (1) can be written as

$$\int_0^{\kappa_{\lambda}} I_{\lambda}(\kappa_{\lambda}^*) \exp(-\kappa_{\lambda}^*) d\kappa_{\lambda}^*.$$

Making the origin at κ_{λ} . When the incident beam source is that of a cold thin sample (fig. 1), (2) becomes a simple law.

To derive the net energy flux in the one dimensional layer containing an infinite parallel gray plates separated by the distance ℓ , it is necessary to solve down the transfer equations for $1 \rightarrow 2$ and $2 \rightarrow 1$, integrate the two and subtract one from the other. One must first obtain the steady state distribution within the layer. The body emissivity, is a function of temperature since the albedo $\alpha \sim 1$ and the properties are nearly independent of position. The source function I_{λ} becomes $T(\kappa_{\lambda}^*)$. However, it can be shown that formalism is preserved for all from pure absorption ($\alpha = 0$) to gray ($\alpha = 1$). For a gray layer $\ell = \kappa$ and the solution takes a simple form:

(3)

The integral function which has been defined by Howells (1955) varies between $\Psi(0.1) = 1.333 (1.421 + \kappa)^{-1}$ for $\kappa = 0$ and $\Psi(\infty) = 1$ for $\kappa \rightarrow \infty$ (Howells, 1972; Heaslett, 1955).

El coeficiente medio efectivo

La transferencia de radiación policromática en medios ópticamente densos representa un problema formidable, dado que la distribución espectral de la radiación incidente en cada punto tiene un carácter local. En el caso de un material gris la ecuación (1) se transforma en:

$$\frac{di}{d\kappa} = -i + (1 - \alpha) i_b + \alpha \bar{i}_s. \quad (4)$$

Para una capa unidimensional, el equilibrio radiante requiere además que la radiación total dispersada que incide en cada punto $\bar{i}_s = i_b = \sigma_{SB} T^4/\pi$ y, por consiguiente, la integración de la ecuación (4) es directa:

$$i(\ell) = i_b(0) \exp(-\kappa) + \int_0^{\kappa} i_b(\kappa^*) \exp(-\kappa^*) d\kappa^*. \quad (5)$$

De acuerdo a la ecuación (5) la contribución a la intensidad direccional $i(\ell)$ desde un elemento $(x, x + dx)$ es:

$$di(\ell) = i_b(x) (a + \sigma) \exp[-\kappa(x)] dx. \quad (6)$$

Un coeficiente efectivo para un material homogéneo, isotérmico que no sea gris debe preservar la forma de (6):

$$di(\ell) = i_b(x) (a + \sigma)_e \exp[-(a + \sigma)_e x] dx = \int_0^{\infty} i_{\lambda b} (a + \sigma)_{\lambda} \exp[-(a + \sigma)_{\lambda} x] dx d\lambda. \quad (7)$$

Integrando los segundos y terceros términos de (7) con respecto a x donde 0 hasta ℓ da:

$$-i_b [1 - \exp\{-(a + \sigma)_e \ell\}] = \left[\int_0^{\infty} i_{\lambda b} \exp\{-(a + \sigma)_{\lambda} \ell\} d\lambda \right] - i_b. \quad (8)$$

A partir de (7) y (8) obtenemos finalmente una expresión para el coeficiente efectivo:

$$(a + \sigma)_e(\ell) = \left[\int_0^{\infty} i_{\lambda b} (a + \sigma)_{\lambda} \exp\{-(a + \sigma)_{\lambda} \ell\} d\lambda \right] \times \left[\int_0^{\infty} i_{\lambda b} \exp\{-(a + \sigma)_{\lambda} \ell\} d\lambda \right]^{-1}. \quad (9)$$

Esta representa una extensión a medios dispersores del coeficiente de absorción medio

The effective mean coefficient

Polychromatic radiation transfer in optically thick media represents a formidable problem since the spectral distribution of incident radiation at each point has a local character. In the case of a gray material $a_{\lambda} = a$ and $\sigma_{\lambda} = \sigma$ for all λ and (1) transforms into:

For a one dimensional layer, radiative equilibrium also requires that the total incident scattered radiation $\bar{i}_s = i_b = \sigma_{SB} T^4/\pi$ and therefore integration of (4) becomes straightforward:

According to (5) the contribution to the directional intensity $i(\ell)$ from an element at $(x, x + dx)$ is:

An effective coefficient for a nongray, homogeneous, isothermal material (i.e. a and σ independent of x) must preserve the form of (6):

Integrating the second and third terms of (7) with respect to x from 0 to ℓ gives:

From (7) and (8) we finally obtain an expression for the effective coefficient:

This represents an extension to scattering media of the so called Patch's effective mean

efectivo de Patch. El coeficiente medio efectivo es una aproximación útil para materiales no grises y que ha sido probado para medio no dispersores solamente. Sin embargo, cabe señalar que la ecuación generalizada de transferencia (1') incluyendo absorción, emisión y dispersión retiene la misma forma en el caso de absorción, emisión y dispersión, retiene la misma forma en el caso de absorción y emisión puras y, por lo tanto, las aproximaciones matemáticas a las soluciones se aplicarán en ambos casos.

La conductividad térmica aparente de una espuma

Alrededor de dos tercios de la fase sólida yacen paralelas a la dirección de flujo. Se pueden demostrar que la fracción de área transversal ϕ cubierta por poliestireno está dada aproximadamente por

$$\phi = \frac{\rho_f - \rho_g}{1.5 \rho_g} \quad (10)$$

En este caso con $\rho_f = 19.8 \text{ Kg m}^{-3}$, $\rho_g = 1.189 \text{ Kg m}^{-3}$ y $\rho_s = 1052.5 \text{ Kg m}^{-3}$, $\phi = 0.0118$. La fracción remanente $(1 - \phi) = 0.9882$ está ocupada por aire pero sobre un camino levemente más corto $\ell(1 - 0.5\phi)$. El flujo de calor a través de todo el material se puede calcular por la ecuación (11):

$$\dot{q} = [k_s \phi + k_g (1 - \phi) (1 - 0.5\phi)^{-1}] \frac{\Delta T}{\ell} + \dot{q}_R, \quad (11)$$

bajo las suposiciones de conducción paralela por las fases sólidas y gaseosas y de flujo de radiación desacoplado. A partir de (11) la conductividad térmica aparente o experimental k_a se puede calcular mediante (12):

$$k_a = k_s \phi + k_g (1 - 0.5\phi) + \dot{q}_R \frac{\ell}{\Delta T}. \quad (12)$$

Con los coeficientes de extinción de tabla 1, $i_{\lambda b}$ a 300 K a partir de tablas de funciones de cuerpo negro se obtiene por integración numérica de (9) para $\ell = 0.03 \text{ m}$: $(a + \sigma)_e = 3.34 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$, lo que conduce a una densidad óptica efectiva $\kappa_e = 10.02$ y $\Psi(\kappa_e) = 0.1165$. Suponiendo que las emisividades hemisféricas del acero oxidado con que fueron fabricadas las

absorption coefficient. The effective mean coefficient is an useful approximation for nongray materials that has only been tested for nonscattering media. However, it should be pointed out that the generalized equation of transfer (1') including absorption, emission and scattering retains the same form in the case of pure absorption and emission and therefore many of the mathematical approaches to solutions will apply in both cases. (Patch, 1967).

The apparent thermal conductivity of a foam

About two thirds of the solid phase lie along the direction of heat flow. It can be shown that the fraction of transversal area ϕ covered by polystyrene is approximately given by:

In this case with $\rho_f = 19.8 \text{ Kg m}^{-3}$, $\rho_g = 1.189 \text{ Kg m}^{-3}$ and $\rho_s = 1052.5 \text{ Kg m}^{-3}$ $\phi = 0.0118$. The remainder $(1 - \phi) = 0.9882$ is occupied by air but over a slightly shorter path length $\ell(1 - 0.5\phi)$. The heat flow through the entire material can then be calculated by (11):

under the assumptions of parallel conduction by solid and gas phases and uncoupled radiation flow. From (11) the experimental or apparent thermal conductivity k_a can be derived (12):

With the extinction coefficients of table 1, and $i_{\lambda b}$ at 300 K from tables of blackbody functions we obtain by numerical integration of (9) for $\ell = 0.03 \text{ m}$: $(a + \sigma)_e = 3.34 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$, which leads to an effective optical depth $\kappa_e = 10.02$ and $\Psi(\kappa_e) = 0.1165$. Assuming for the hemispherical emissivities of the oxidized steel plates employed in the determination of k_a a

placas empleadas en la de valor de $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0.8$ se puede calcular a partir m^{-2} . Finalmente, con el valor para aire seco $k_g = 1.107 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ calculamos a partir $10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en el valor medido. Nótese que la radiación equivale a un 4% neto en estas condiciones. Tomando en cuenta las propiedades de las conductividades y provee una meta para las investigaciones en este

Nomenclatura

coeficiente de absorción
diámetro de partícula
intensidad de radiación de fondo
intensidad promedio saliente
función fuente
conductividad térmica
camino óptico
índice de refracción
flujo de energía
temperatura absoluta
coordenada en la dirección
capa plana
diámetro de celda gaseosa
espesor de pared

Letras griegas

albedo
emisividad
densidad óptica
longitud de onda
densidad
coeficiente de dispersión
constante de Stefan-Boltzmann
fracción de área transversal
flujo adimensional de energía

Subíndices

aparente
cuerpo negro
efectiva
espuma

efficient. The effective mean an useful approximation for als that has only been tested ng media. However, it should that the generalized equation of eluding absorption, emission and ns the same form in the case of n and emission and therefore athematical approaches to solu- y in both cases. (Patch, 1967).

Thermal conductivity of a foam

thirds of the solid phase lie along f heat flow. It can be shown that f transversal area ϕ covered by approximately given by:

(10)

with $\rho_f = 19.8 \text{ Kg m}^{-3}$, $\rho_g =$ and $\rho_s = 1052.5 \text{ Kg m}^{-3}$ $\phi =$ remainder $(1 - \phi) = 0.9882$ is r but over a slightly shorter path (0.5ϕ) . The heat flow through erial can then be calculated by

+ \dot{q}_R , (11)

assumptions of parallel conduction s phases and uncoupled radiation (1) the experimental or apparent ctivity k_a can be derived (12):

(12)

extinction coefficients of table 1, 0 K from tables of blackbody obtain by numerical integration of $3 \text{ m}; (a + \sigma)_e = 3.34 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$, an effective optical depth $\kappa_e = (\kappa_e) = 0.1165$. Assuming for the emissivities of the oxidized steel ed in the determination of k_a a

placas empleadas en la determinación de k_a un valor de $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0.8$, el flujo de radiación se puede calcular a partir de (3): $\dot{q}_R = 14.88 \text{ W m}^{-2}$. Finalmente, con el valor para poliestireno amorfo $k_s = 1.107 \times 10^{-1} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y el valor para aire seco $k_g = 2.50 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ calculamos a partir de (12) $k_a = 4.84 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en excelente acuerdo con el valor medido. Nótese que la transferencia por radiación equivale a un 48% del flujo de calor neto en estas condiciones. Este enfoque basado en las propiedades reales del material da cuenta de las conductividades térmicas observadas y provee una meta definida para futuras investigaciones en este tema.

value of $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0.8$, the radiation heat flux can be calculated from (3): $\dot{q}_R = 14.88 \text{ W m}^{-2}$. Finally, with the value for amorphous polystyrene $k_s = 1.107 \times 10^{-1} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and the value for dry air $k_g = 2.50 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ we calculate from (12) $k_a = 4.84 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ in excellent agreement with the measured value. Notice that radiation transfer amounts to about 48% of the net heat flow under these conditions. This approach, based on the actual properties of the material is able to account for the observed thermal conductivities and provides a definite goal for further research in this field.

Nomenclatura

coeficiente de absorción
diámetro de partícula
intensidad de radiación de un cuerpo negro
intensidad promedio saliente
función fuente
conductividad térmica
camino óptico
índice de refracción
flujo de energía
temperatura absoluta
coordenada en la dirección paralela a la capa plana
diámetro de celda gaseosa
espesor de pared

Letras griegas

albedo
emisividad
densidad óptica
longitud de onda
densidad
coeficiente de dispersión
constante de Stefan-Boltzmann
fracción de área transversal
flujo adimensional de energía

Subíndices

aparente
cuerpo negro
efectiva
espuma

Nomenclature

a absorption coefficient
 D particle diameter
 i radiation intensity of a blackbody
 \bar{I} average outgoing intensity
 I source function
 k thermal conductivity
 ℓ path length
 n refractive index
 \dot{q} energy flux
 T absolute temperature
 x coordinate direction parallel to plane layer
 x_g gas cell diameter
 x_s wall thickness

Greek letters

α albedo
 ϵ emissivity
 κ optical depth
 λ wavelength
 ρ density
 σ scattering coefficient
 σ_{SB} Stefan-Boltzmann constant
 ϕ fraction of transversal area
 Ψ dimensionless energy flux

Subscripts

a apparent
 b blackbody
 e effective
 f foam

gas
radiante
dispersor, dispersado o sólido
espectral

g	gas
R	radiant
s	scattered or scattering or solid
λ	spectrally dependent

Referencias

- Chandrasekhar, S.: "Radiative Transfer", Dover, New York (1960).
Chem. Eng. News, June 9, 33 (1980).
Eckert, E. R. G. and Drake, R. H.: "Analysis of Heat and Mass Transfer" Mc Graw Hill, New York (1972).
Hannah, R. W. and Swinehart, J. S.: "Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy", Perkin Elmer, Norwalk, Conn. (1974).
Heaslett, M. A. and Warming, R. F.: "Radiative Transport and Wall Temperature Slip in an Absorbing Planar Medium", Int. J. Heat Mass Transfer, 8: 979, (1965).
Marciano, J. H., Rojas, A. J. and Williams, R. J. J.: "A Theoretical Model for the Thermal Conductivity of Plastic Foams", Europ. J. Cellular Plastics 3: 102, (1980).
Patch, R. W.: "Effective Absorption Coefficients for Radiant Energy Transport in Nongrey, Nonscattering Gases", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 7: 611, (1967).
Progelhof, R. G. and Throne, J. L.: "Cooling of Structural Foams" J. Cellular Plastics, 11: 152, (1975).
Progelhof, R. C., Throne, J. L. and Ruetsch, R. R.: "Methods for Predicting the Thermal Conductivity of Composite Systems: A Review", Polym. Eng. Science, 16: 615, (1976).
Siegel, R. and Howell, J. R.: "Thermal Radiation Heat Transfer" Mc Graw Hill, New York, chapters 14 and 20. (1972).
Van de Hulst, H. C.: "Light Scattering by Small Particles", Wiley, New York (1967).

Recibido: Junio 22, 1982
Aceptado: Agosto 6, 1982

References

- Recibido: Junio 22, 1982
Aceptado: Agosto 6, 1982

REVIEW PAPERS

NON-CATALYTIC
TO COME

INTE

Abstract

The main models existing in the literature are classified according to the criterion of gas acceptance. The models are classified into three groups: 1) models in which the gas is accepted into the polymer matrix; 2) models in which the gas is not accepted into the polymer matrix; 3) models in which the gas is accepted into the polymer matrix and the polymer matrix is not accepted into the gas.

The additional complexity is discussed. The paper particularly concerns the carbon particle. It reviews the r

I. Introduction

Non-catalytic gas-solid
Regeneration of coked cat
are some of their applicatio

The successful design of chemical processes and transport heterogeneous and homogeneous the gaseous film surrounding some anomalous situations

For an adequate mathematical model of differential equations with nonlocal conditions, the situation thus established, a system of equations under consideration is frequently complicated by

This review work deals with the problem of using the criterion of accessibility to evaluate the quality of two main groups: inaccessible and porous structure is modelled

Those models considering the following factors were frequently examined. Accord-

* Research fellow of the National Research Council of Canada.
** Institute of Technological Research and CONICET.